

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



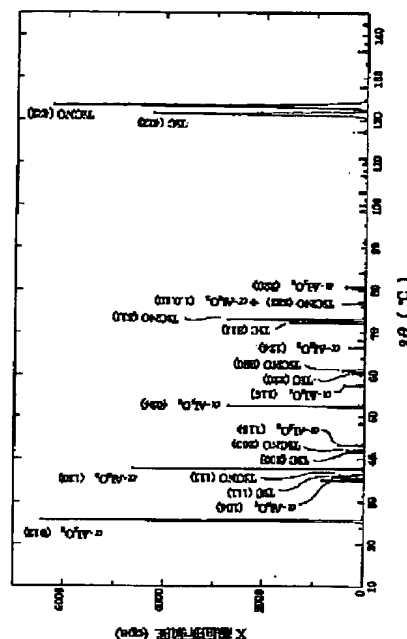
## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158209 A**(43) Date of publication of application: **13.06.00**(54) **TOOL COVERED WITH TITANIUM  
CARBONITROXIDE FILM**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a tool covered with titanium carbonitride which can have an increased thickness and which can prevent the crystal grain size from becoming larger while can restrain protrusions from being locally formed, and having a cutting durability which are remarkably excellent in comparison with that of a conventional one.

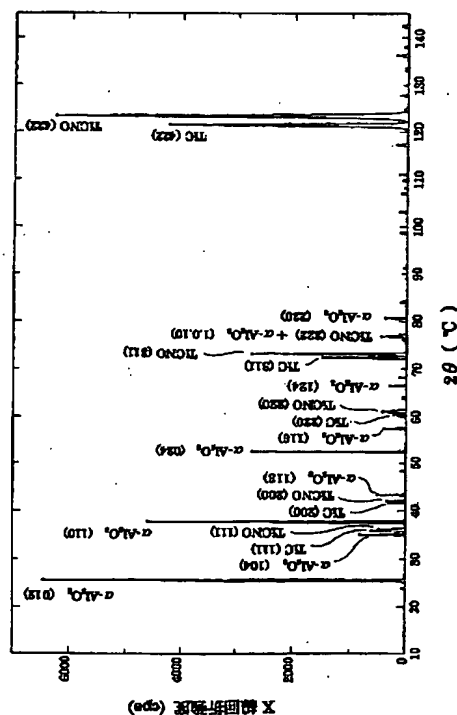
**SOLUTION:** This tool covered with titanium carbonitride has on its base body surface a single layer film of one kind, or a multilayer film of more than one kind among IVa, Va and IVa group metals such as carbide, nitride, carbon nitride, carbon oxide, nitrogen oxide, carbon-nitrogen oxide and aluminum oxide. At least one of the layers is made of titanium carbonitride. In that tool, a maximum X-ray refraction peak value plane of a titanium carbonitride film is (422) surface. or (311) surface.



COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(51) Int. Cl.

**B23B 27/14**  
**C23C 16/30**
(21) Application number: **10350700**(22) Date of filing: **25.11.98**(71) Applicant: **HITACHI METALS LTD HITACHI  
TOOL ENGINEERING LTD**(72) Inventor: **ISHII TOSHIO  
GONDA MASAYUKI  
UEDA HIROSHI  
OKAYAMA SHIRO  
SHIMA NOBUHIKO**



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体表面に周期律表の IVa、Va、VIa 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物、並びに酸化アルミニウムのいずれか一種の単層皮膜または二種以上の多層皮膜を有し、その少なくとも一層が炭窒酸化チタンからなる炭窒酸化チタン被覆工具において、

前記炭窒酸化チタン膜の X 線回折ピーク最強面が、(422) 面または (311) 面であることを特徴とする炭窒酸化チタン被覆工具。

【請求項 2】 前記炭窒酸化チタン膜の結晶構造が立方晶であり、格子定数が 0.428~0.431 nm である請求項 1 に記載の炭窒酸化チタン被覆工具。

【請求項 3】 前記炭窒酸化チタン膜表面近傍の平均結晶粒幅が、前記炭窒酸化チタン膜の膜厚が 5 μm 未満の時は 0.3 μm 以下、膜厚が 5 μm 以上 10 μm 未満の時は 0.6 μm 以下、膜厚が 10 μm 以上の時は 1 μm 以下である請求項 1 または 2 に記載の炭窒酸化チタン被覆工具。

【請求項 4】 前記炭窒酸化チタン膜中の酸素量が 0.05~3 質量%である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の炭窒酸化チタン被覆工具。

【請求項 5】 前記炭窒酸化チタン膜中の塩素量が 0.01~2 質量%である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の炭窒酸化チタン被覆工具。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は炭窒酸化チタン被覆工具に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、硬質皮膜被覆工具は超硬合金、高速度鋼、特殊鋼のうち一種または二種以上からなる基体表面に硬質皮膜を化学蒸着法や、物理蒸着法により成膜して作製される。このような被覆工具は皮膜の耐摩耗性と基体の強靱性とを兼ね備えており、広く実用に供されている。特に、高速で切削する場合や切削液を用いずに旋削加工する場合には、切削工具の刃先温度は 1000℃前後まで上がり、被削材との接触による摩耗や断続切削等の機械的衝撃に耐える必要があり、耐摩耗性と強靱性とを兼ね備えた被覆工具が重宝されている。

【0003】 上記の硬質皮膜には、耐摩耗性と靱性とに優れる、周期律表 IVa、Va、VIa 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物からなる膜と、耐酸化性に優れる酸化アルミニウム膜のうちのいずれか一種の単層皮膜あるいは二種以上の多層皮膜が用いられている。

【0004】 周期律表 IVa、Va、VIa 族金属の炭窒化物からなる膜として炭窒化チタン膜が主に用いられている。炭窒化チタン膜は靱性と耐摩耗性とをバランス良く有することから工具用被覆膜として多用されており、本

発明者等は特許第 2660180 や特開平 10-15711、特願平 10-76561 により柱状晶の形態を持つ炭窒化膜を提案してきた。この柱状晶形態の炭窒化膜の特長は、粒状の炭窒化膜に比べて、各結晶粒が膜厚方向に細長いため、膜厚に比べて横方向の結晶粒幅が小さく、クラックが発生し難いことである。また、他にも、

(220) 面に X 線回折最強ピークが現れるチタンの炭窒化膜 (特開昭 56-156767)、(422) 面の X 線回折ピーク強度が最強である炭窒化膜 (特開平 6-158325 や特開平 7-62542)、あるいは (311) 面の X 線回折ピーク強度が最強である炭窒化膜 (特開平 5-269606) が提案されている。更に、テーパ形状の柱状結晶粒を持つ炭窒化膜の平均結晶粒幅と膜厚との関係を規定した特開平 8-71814 等が提案されている。

【0005】 しかし、これらは柱状晶形態の炭窒化膜のみを検討しており、炭窒酸化膜に関しては検討していない。例えば、特開平 6-158325 では (422) 面において X 線回折最強ピーク強度を示す炭窒化チタン膜を提案しているが、同時に成膜されている炭窒酸化膜は炭窒化チタン膜とは別個の膜として扱っており、炭窒酸化膜の X 線回折最強ピーク強度は検討していない。

【0006】 炭窒酸化チタン膜に関しては、特開平 8-257808 では (111) 面、(220) 面、(200) 面からの X 線回折ピーク強度  $I$  が  $I(111) > I$

$(220) > I(200)$  であるチタンの炭窒酸化物層が被覆された切削工具が提案され、特開平 8-269719 では  $I(220) > I(111) > I(200)$  であるチタンの炭窒酸化物層が被覆された切削工具が提案されている。また、X 線回折で (220) 面に最強ピークが現れる Ti の炭窒化膜を提案した先述の特開昭 56-156767 に対して、特許第 2535866 では、X 線回折で (220) 面に最強ピークが現れる Ti の炭窒酸化物の単層、また、Ti の炭窒酸化物と Ti の炭化物および炭窒化物のうち一種もしくは二種を複層被覆した切削工具が開示されている。また、特開平 8-479999 では、 $TiC_xO_yN_z$  (但し  $0.7 \leq x+y+z \leq 1.3$ 、 $0.2 < y < 0.8$ ) からなる第 2 層上に、 $TiC_xN_{1-x}$  (但し  $0 \leq x \leq 1$ ) からなる第 3 層を被覆した被覆超硬質焼結合金物品が提案されている。

【0007】 しかし、前記従来の炭窒酸化物膜は、(111) 面または (220) 面の X 線回折ピーク強度が最強であり、(311) 面や (422) 面の X 線回折ピーク強度が最強である炭窒酸化物膜については言及していない。

【0008】 炭窒酸化物膜は 750~950℃と比較的低温で成膜でき、膜硬度が高く、耐腐食性が優れ、摩擦係数が低い利点を有しており、上記のように種々の検討がなされているが、膜厚増加とともに膜表面の結晶粒幅が大きくなる欠点と、膜表面に粗大結晶粒からなる局所

的な突起が形成される欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の炭窒酸化チタン膜の欠点を踏まえて、本発明が解決しようとする課題は、膜厚増加とともに膜表面の結晶粒幅が粗大化せず、局所的な突起の形成を抑えた炭窒酸化チタン膜を実現し、従来に比して格段に切削耐久特性の優れる炭窒酸化チタン被覆工具を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究してきた結果、(311)面または(422)面のX線回折ピーク強度が最強であり、酸素原子を0.05~3質量%含有する周期律表IVa、V a、VI a族金属の炭窒酸化物からなる柱状晶形態の強い膜を被覆することにより切削耐久特性の優れる工具を実現できることを見出し、本発明に想到した。

【0011】 すなわち本発明は、基体表面に周期律表のIVa、V a、VI a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物、炭窒酸化物、並びに酸化アルミニウムのいずれか一種の単膜皮膜または二種以上の多膜皮膜を有しその少なくとも一膜が炭窒酸化チタンからなる炭窒酸化チタン被覆工具において、前記炭窒酸化チタン膜のX線回折ピーク最強度面が、(422)面または

(311)面である炭窒酸化チタン被覆工具である。後に詳説するように、X線回折ピーク最強度面が(422)面または(311)面であることにより、炭窒酸化チタン膜は、膜厚増加によっても膜表面の結晶粒幅が粗大化せず、局所的な突起が形成されない。また、前記炭窒酸化チタン膜の結晶性が高く粒界の強度が上がるとともに、膜表面の起伏が大きくなり上層膜との密着性が高まり、良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。スローアウェイインサート型の切削工具の場合、X線回折強度は工具側面等の平坦部で測定する。

【0012】 本発明において、前記炭窒酸化チタン膜の結晶構造が立方晶であり、格子定数が0.428~0.431nmであることを特徴とする。前記炭窒酸化チタン膜の結晶構造が立方晶であり、格子定数が0.428~0.431nmであることにより、特願平10-76561で規定したように、結晶構造が面心立方晶であり、格子定数が0.428~0.431nmである炭窒酸化チタン膜の炭素と窒素の原子位置に酸素原子が入ることになり、緻密で結晶性の高い炭窒酸化チタン膜が実現でき、優れた切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0013】 また、本発明において、前記炭窒酸化チタン膜表面またはその近傍の平均結晶粒幅が、前記炭窒酸化チタン膜の膜厚が5 $\mu$ m未満の時は0.3 $\mu$ m以下、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下であり、膜厚が5 $\mu$ m以上10 $\mu$ m未満の時は0.6 $\mu$ m以下、より好ましくは、0.4 $\mu$ m以下であり、膜厚が10 $\mu$ m以上の時は

1 $\mu$ m以下、より好ましくは、0.6 $\mu$ m以下であることがよい。ここで、炭窒酸化チタン膜の膜厚と膜表面またはその近傍の平均結晶粒幅とは、膜破断面を用い、後述の方法で測定されるものである。特に、スローアウェイインサート型の切削工具の場合、炭窒酸化チタンの膜厚と表面またはその近傍の平均結晶粒径は、切削時に最も重要である工具刃先のホーニング部で測定する。これは、ホーニング部は基体表面の面粗さが小さく、炭窒酸化チタン膜本来の特性が現われ易いためでもある。前記炭窒酸化チタン膜表面またはその近傍の平均結晶粒幅が上記特定範囲を超えると、炭窒酸化チタン膜が粗大結晶粒化するため、クラックが入り易くなり、本発明の効果が現れなくなる。また、膜厚が5 $\mu$ m未満の時は0.2 $\mu$ m以下、膜厚が5 $\mu$ m以上10 $\mu$ m未満の時は0.4 $\mu$ m以下、膜厚が15 $\mu$ mを超える時は0.6 $\mu$ m以下に前記平均結晶粒幅を制御することにより、炭窒酸化チタン膜の靱性を良好に維持しつつより膜を厚くでき、更に良好な切削耐久特性が実現されていると判断される。

【0014】 また、本発明において、前記炭窒酸化チタン膜中の酸素量が0.05~3質量%、より好ましくは0.1~2質量%、更に好ましくは0.3~1質量%であることがよい。酸素量が0.05~3質量%であることにより、炭窒酸化チタン膜の(422)面または(311)面配向が強くなり、かつ膜の柱状晶形態が強くなるとともに膜表面の平均結晶粒幅が小さくなり、優れた切削耐久特性が実現される。酸素量が0.05質量%未満では酸素元素の効果が現れず、3質量%を超えると炭窒酸化チタン膜自体の機械強度が低下し脆くなる欠点が生じる。酸素量が0.1~2質量%の時に上記酸素元素の効果がより顕著であり、酸素量が0.3~1質量%の時に酸素元素の効果が特に顕著に現れる。

【0015】 また、本発明において、前記炭窒酸化チタン膜中の塩素量が0.01~2質量%、より好ましくは0.1~1質量%であることがよい。塩素量が0.01~2質量%であることにより、炭窒酸化チタン膜の(422)面または(311)面配向が強くなり、かつ膜の柱状晶形態が強くなるとともに膜表面の平均結晶粒幅が小さくなり、優れた切削耐久特性が実現される。塩素量が0.01質量%未満では塩素元素の効果が現れず、塩素量が2質量%を超えると炭窒酸化チタン膜の硬度が低下し、工具耐摩耗性が低下する。塩素量が0.1~1質量%の時に塩素元素の効果がより顕著であり、炭窒酸化チタン膜の(422)面または(311)面の配向が更に強くなると同時に耐摩耗性がより向上し、更に優れた切削耐久特性が実現される。

【0016】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳説する。本発明の被覆工具において、炭窒酸化チタン(TiCN)膜のX線回折ピークの同定は、JCPDSファイル(Powder Diffraction File Pub

lished by JCPDS International Center for Diffraction Data)に記載がないため、TiCとTiNのX線回折データ (ASTMファイルNo. 29-1361とNo. 38-1420) および本発明品を実測して得

たX線回折パターンから求めた表1の数値を用いて行った。また、炭窒酸化チタンのX線回折強度I0は表2に示したTiCのX線回折強度I0と同一と仮定した。

【0017】

【表1】

	(111)面 ピーク	(200)面 ピーク	(220)面 ピーク	(311)面 ピーク	(222)面 ピーク	(420)面 ピーク	(422)面 ピーク	(511)面 ピーク
d (nm)	0.2477	0.2144	0.1516	0.1293	0.1238	0.0959	0.0875	0.0825
2θ (度)	36.24	42.10	61.06	73.14	76.96	106.94	123.28	138.08

【0018】

【表2】

	(111)面 ピーク	(200)面 ピーク	(220)面 ピーク	(311)面 ピーク	(222)面 ピーク	(420)面 ピーク	(422)面 ピーク	(511)面 ピーク
d (nm)	0.2499	0.21637	0.15302	0.13047	0.12492	0.09677	0.08834	0.08327
2θ (度)	35.91	41.71	60.45	72.37	76.14	105.49	121.37	135.34
I0	80	100	60	30	17	25	25	16

【0019】本発明の被覆工具を製作するために既知の成膜方法を採用できる。例えば、通常の化学蒸着法 (熱CVD)、プラズマを付加した化学蒸着法 (PACVD)、イオンプレーティング法等を用いることができる。用途は切削工具に限るものではなく、炭窒酸化チタン膜を含む単層あるいは多層の硬質皮膜を被覆した耐摩耗材や金型、溶湯部品等でもよい。

【0020】本発明の被覆工具において、炭窒酸化チタン膜はTiCNOに限るものではない。例えばTiCNOにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bのうちの一種または二種以上を0.3～10重量%添加した膜でもよい。0.3重量%未満ではこれらを添加する効果が現れず、10重量%を超えるとTiCNO膜の耐摩耗、高靱性の効果が低くなる欠点が現れる。また、炭窒酸化チタン膜はCH<sub>3</sub>CNとTiCl<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>、COの混合ガスを反応させて成膜する膜に限るものではなく、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>、COの混合ガスとを反応させて成膜するTiCNO膜でもよい。また、本発明の被覆工具において、炭窒酸化チタン膜の上膜はTiC膜、TiCO膜あるいはTiCNO膜に限るものではない。例えばTiN膜、TiCN膜、あるいは原料ガスにCH<sub>3</sub>CNガスをを用いずにN<sub>2</sub>ガスをを用いて成膜した他のTiCNO膜等の膜でもよい。更には、例えばTiCにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bのうちの一種または二種以上を0.3～10重量%添加した膜でもよい。0.3重量%未満ではこれらを添加する効果が現れず、10重量%を超えるとTiC膜の耐摩耗の効果が低くなる欠点が現れる。また、炭窒酸化チタン膜の上に直接酸化アルミニウムを主とする下記の酸化膜を成膜するのも有効である。また、上記膜には本発明の効果を消失しない範囲で不可避の不純物を例えば数質量%程度まで含むことが許容される。また、下地膜はTiNに限るものではなく、例えば下地膜としてTiC膜および/また

はTiCN膜を成膜した場合も本発明に含まれることは勿論である。

【0021】本発明の被覆工具に被覆する酸化アルミニウム膜としてκ型酸化アルミニウム単相またはα型酸化アルミニウム単相の膜を用いることができる。また、κ型酸化アルミニウムとα型酸化アルミニウムとの混合膜でもよい。また、κ型酸化アルミニウムおよび/またはα型酸化アルミニウムと、γ型酸化アルミニウム、θ型酸化アルミニウム、δ型酸化アルミニウム、χ型酸化アルミニウムの少なくとも一種以上とからなる混合膜でもよい。また、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウム等に代表される他の酸化物との混合膜でもよい。

【0022】本発明の被覆工具において、炭窒酸化チタン膜、炭窒化チタン膜、炭化チタン膜、炭酸化チタン膜、炭窒酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜は必ずしも最外膜である必要はなく、例えばさらにその上に少なくとも一膜のチタン化合物 (例えばTiN膜、TiCN膜または前記膜を組み合わせた多層膜等) を被覆してもよい。

【0023】次に本発明の被覆工具を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものでない。

【0024】(実施例1) 質量%で、WC72%、TiC8%、(Ta、Nb)C11%、Co9%の組成よりなるスローアウェイインサート型の切削工具用超硬合金基板をCVD炉内にセットし、その表面に、化学蒸着法によりH<sub>2</sub>キャリアーガスとTiCl<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとを原料ガスに用い0.3μm厚さのTiN膜を900℃でまず形成した。続いて、750～980℃でTiCl<sub>4</sub>ガスを0.5～2.5vol%、CH<sub>3</sub>CNガスを0.5～2.5vol%、N<sub>2</sub>ガスを25～45vol%、CO<sub>2</sub>とCOの混合ガスを0.5～10vol%、残H<sub>2</sub>キャリアーガスで構成された原料ガスを毎分5500

ml だけ CVD 炉内に流し、成膜圧力を 20~100 Torr の条件で反応させることにより 6  $\mu$ m 厚さの TiCNO 膜を成膜した。その後、950~1020℃で TiCl<sub>4</sub> ガスと CH<sub>4</sub> ガスと H<sub>2</sub> キャリヤーガスとをトータル 2, 200 ml/分 で 60 分間流して成膜し、そのまま連続して本構成ガスにさらに 2, 2~550 ml/分の CO<sub>2</sub> と CO の混合ガスを追加して 5~30 分間成膜することによりチタンの炭化物および炭酸化物からなる膜を作製した。続いて Al 金属小片を詰め 350℃に保温した小筒中に H<sub>2</sub> ガス 310 ml/分 と HCl ガス 130 ml/分 とを流すことにより発生させた AlCl<sub>3</sub> ガスおよび H<sub>2</sub> ガス 21/分 と CO<sub>2</sub> と CO の混合ガス 500 ml/分 とを CVD 炉内に流し、1010~1020℃で 2 時間反応させることにより所定の厚さの酸化アルミニウム膜を成膜した。

【0025】図 1 は実施例 1 の条件で作製した本発明品の代表的な工具側面平坦部の皮膜部分を試料面にして、理学電気 (株) 製の X 線回折装置 (RU-200BH) を用いて 2 $\theta$ - $\theta$  走査法により 2 $\theta$ =10~145 度の範囲で測定した X 線回折パターンである。X 線源には Cu K $\alpha$  1 線 ( $\lambda$ =0.15405 nm) を用い、ノイズ (バックグラウンド) は装置に内蔵されたソフトにより除去した。図 1 の X 線回折パターンから求めた、本発明品の炭窒酸化チタン (TiCNO) 膜の各ピークの 2 $\theta$  値と X 線回折強度および各 2 $\theta$  値から求めた格子定数とを

2 $\theta$ 実測値 (度)	X 線回折強度 (cps)	立方晶での格子定数 計算結果 (nm)	面指数 (hkl)
36.2	452	0.4393	(111)
42.06	311	0.4293	(200)
61	392	0.4292	(220)
73.1	2635	0.4290	(311)
76.86	431	0.4293	(222)
103.06	112	0.4288	(331)
106.94	87	0.4287	(420)
123.26	6193	0.4288	(422)
平均値		0.4290	
$\sigma_{hkl}$		0.0002	

【0027】図 1 と表 3 から、本発明品の、炭窒酸化チタン膜の X 線回折強度 I (hkl) は (422) 面が最も強く、次に (311) 面、その次に (111) 面が強いことがわかる。

【0028】図 2 は、本発明の代表的な被覆工具の皮膜部の破断面を走査型電子顕微鏡装置 (SEM) により撮影した写真、図 3 は炭窒酸化チタン膜表面部の平均結晶粒幅の測定方法を図示したものであり、図 2 に対応す

平均結晶粒幅=測定長さ / 測定長内の結晶粒数 … (1)

本測定方法により、図 2 に示す本発明品の炭窒酸化チタン膜は、膜厚 13  $\mu$ m、平均結晶粒幅が 0.4  $\mu$ m であることが確認された。

【0029】本発明品の膜断面を研磨し、炭窒酸化チタ

表 3 にまとめて示した。炭窒酸化チタンの X 線回折ピークの同定は、特願平 10-76561 で求めた炭窒化チタン膜の X 線回折ピーク位置と、その前後の WC の X 線回折ピーク (ASTM ファイル No. 25-1047)、TiC の X 線回折ピーク (同 No. 32-1383)、TiN の X 線回折ピーク (同 No. 38-1420)、 $\kappa$  型酸化アルミニウムの X 線回折ピーク (同 No. 4-878)、 $\alpha$  型酸化アルミニウム (同 No. 10-173) の X 線回折ピーク等との位置関係も考慮して決定した。表 3 より、炭窒酸化チタン膜の結晶構造が立方晶であり格子定数が 0.429 nm であるとして計算した各 X 線回折ピーク位置と本発明品の実測値とが良く一致することがわかる。各 X 線回折ピークにおいて決定した立方晶の面指数を表 3 の右欄に記した。なお、

(111) 面の X 線回折ピーク位置は 2 $\theta$  が低角度のため測定誤差が大きく、上記の格子定数の計算からは除外した。(400) 面は X 線回折ピークが弱く読み取りが困難だった。また、(511) 面は X 線回折ピーク強度が低く、かつピーク幅も広いため、2 $\theta$  値の読み取りが困難だった。同様にして、他の本発明品の炭窒化チタン膜の格子定数を測定した結果、本発明品の格子定数は 0.428~0.431 nm の範囲にあった。

【0026】

【表 3】

る。本発明品はスローアウェイインサート型切削工具であるため、炭窒酸化チタンの膜厚と表面の平均結晶粒幅は、切削時に最も重要である工具刃先のホーニング部で測定した。炭窒酸化チタン膜表面の平均結晶粒幅は、図 3 に示す通り、炭窒酸化チタン膜表面部近傍に、基体 (基板) 表面と平行に横線を引き、横線内に含まれる結晶粒数から (1) 式を用いて求めた。

ン膜断面の研磨面中の 5 点に含まれる酸素量と塩素量とを電子プローブマイクロアナライザー (EPMA、日本電子 (株) 製 JXA-8900R) を用い、加速電圧 15 KV、試料電流 0.2  $\mu$ A で分析した結果、5 点平均

の酸素量は 0. 6 2 質量%、塩素量は 0. 5 8 質量%であった。

【0 0 3 0】表 4 は、同様に測定した、実施例 1 で作製した代表的な本発明品の炭窒酸化チタン膜の X 線回折強度最強面、膜厚と平均結晶粒幅、膜中酸素量（質量%）、膜中塩素量（質量%）と、後述の連続切削時の工具寿命と断続切削可能回数とをまとめて示したものである。膜厚は小数点以下第一位を四捨五入し、平均結晶粒幅は小数点以下第二位を四捨五入した。表 4 より、本発明品の炭窒酸化チタン膜の X 線回折強度最強面は ( 3 1 1 0

1) 面または ( 4 2 2 ) 面であること、また、平均結晶粒幅は、膜厚が 5  $\mu\text{m}$  未満の時は 0. 3  $\mu\text{m}$  以下、膜厚が 5  $\mu\text{m}$  以上 1 0  $\mu\text{m}$  未満の時は 0. 6  $\mu\text{m}$  以下、膜厚が 1 0  $\mu\text{m}$  以上の時は 1  $\mu\text{m}$  以下であることがわかる。また、本発明品の炭窒酸化チタン膜中の酸素量は 0. 0 5 ~ 3 質量%であり、塩素量は 0. 0 1 ~ 2 質量%であることがわかる。

【0 0 3 1】

【表 4】

No	X 線強度 最強面	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	平均結晶 粒幅( $\mu\text{m}$ )	酸素量 (質量%)	塩素量 (質量%)	連続切削 寿命(分)	断続切削 回数(回)
1	( 3 1 1 )	2	0. 2	0. 0 5	0. 0 1	2 0	5000
2	( 4 2 2 )	4	0. 3	0. 0 8	0. 0 5	3 0	2000
3	( 4 2 2 )	4	0. 2	1. 0 1	0. 3 2	3 0	3000
4	( 3 1 1 )	5	0. 4	0. 0 8	0. 0 2	3 5	1500
5	( 4 2 2 )	5	0. 3	0. 1 1	0. 6 3	3 5	2500
6	( 4 2 2 )	7	0. 3	0. 2 8	0. 8 2	4 5	1800
7	( 3 1 1 )	9	0. 5	0. 0 9	0. 0 2	5 5	1100
8	( 4 2 2 )	9	0. 4	0. 1 9	0. 1 0	5 5	1500
9	( 4 2 2 )	9	0. 3	0. 3 1	0. 5 4	5 5	1800
10	( 4 2 2 )	9	0. 2	0. 9 4	0. 7 8	5 5	2000
11	( 4 2 2 )	9	0. 3	1. 9 6	1. 0 2	5 5	1400
12	( 3 1 1 )	9	0. 5	2. 0 7	0. 0 8	5 5	1200
13	( 3 1 1 )	9	0. 5	2. 5 2	1. 2 4	5 5	1200
14	( 4 2 2 )	9	0. 6	3. 0 2	1. 5 7	5 5	1000
15	( 3 1 1 )	1 0	0. 7	0. 0 9	1. 2 6	5 5	1000
16	( 4 2 2 )	1 0	0. 4	1. 7 3	0. 1 4	6 0	1300
17	( 4 2 2 )	1 3	0. 4	0. 6 2	0. 5 8	7 0	1400
18	( 4 2 2 )	1 5	0. 8	0. 2 1	0. 0 5	7 0	1200
19	( 4 2 2 )	1 5	0. 4	1. 0 1	0. 2 7	7 5	1300
20	( 4 2 2 )	1 5	0. 6	2. 0 2	0. 0 8	6 0	1100
21	( 3 1 1 )	1 8	1. 0	0. 1 1	2. 0 0	8 0	1000

【0 0 3 2】表 4 において、連続切削寿命は、実施例 1 の条件で製作した切削工具 5 個を用いて、以下の条件で連続切削し、平均逃げ面摩耗量が 0. 4 mm、クレータ摩耗が 0. 1 mm のどちらかに達した時間を連続切削寿命と判断し求めた。

被削材 S 5 3 C ( H S 3 5 )

切削速度 2 0 0 m / 分

送り 0. 3 mm / r e v

切り込み 2. 0 mm

水溶性切削油使用

表 4 より、上記本発明品は、炭窒酸化チタンの膜厚が 2  $\mu\text{m}$  の時、連続切削寿命が 2 0 分と長く、膜厚増加に比例して工具寿命も伸びており、切削工具として連続切削時の耐久性に優れていることがわかる。なお、表 4 の場合、炭窒酸化チタンの膜厚  $T(\mu\text{m})$  と工具寿命  $L$  ( 分 ) とは、 $L = 3. 5 8 T + 1 9. 3 5$ 、 $R^2 = 0. 9 1$  で表せる。

【0 0 3 3】また、表 4 に示した断続切削回数は、実施

例 1 の条件で製作した切削工具 5 個を用いて、以下の条件で断続切削し、欠損に至るまでの断続切削回数を評価した。刃先先端の欠け状況は倍率 5 0 倍の実体顕微鏡で観察した。

被削材 S 5 3 C 溝入材 ( H S 3 8 )

切削条件 2 2 0 m / 分

送り 0. 2 mm / r e v

40 切り込み 2. 0 mm

切削液 使用せず ( 乾式切削 )

本発明品は、炭窒酸化チタンの膜厚が 2  $\mu\text{m}$  の時、5 0 0 0 回迄断続切削後も刃先が健全で欠損不良は認められず、切削工具として断続切削時の耐久性に優れていることがわかる。

【0 0 3 4】次に、表 4 より、本発明品はいずれも連続切削寿命が 2 0 分以上であり、かつ断続切削も 1 0 0 0 回以上可能であり、切削耐久特性が優れていることがわかる。また、膜厚がともに 4  $\mu\text{m}$  である No. 2、3 の本発明品や、膜厚が 9  $\mu\text{m}$  の No. 7 ~ 1 4 の本発明品



および膜厚が $15\mu\text{m}$ であるNo. 18~20の本発明品の切削試験結果、特に断続切削試験結果から、膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満の時は平均結晶粒幅が $0.2\mu\text{m}$ 以下、膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の時は $0.4\mu\text{m}$ 以下、膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上の時は $0.6\mu\text{m}$ 以下で特に切削耐久特性が優れていることがわかる。また、例えば、膜厚 $9\mu\text{m}$ のNo. 8~10の断続切削回数をNo. 7およびNo. 11~14の断続切削回数と比較することにより、炭窒酸化チタン膜中の酸素含有量が $0.1\sim 2$ 質量%の時、切削耐久特性が特に優れており、 $0.3\sim 1$ 質量%の時には更に切削耐久特性が優れていることがわかる。また、例えば、膜厚 $9\mu\text{m}$ のNo. 8~11の断続切削回数をNo. 7およびNo. 12~14の断続切削回数と比較することにより、炭窒酸化チタン膜中の塩素量が $0.1\sim 1$ 質量%の時、切削耐久特性が特に優れていることがわかる。

【0035】(従来例1)炭窒酸化チタン膜の配向、平均結晶粒幅、酸素元素含有量の差による切削耐久特性への影響を明らかにするために、本発明品と同様に、質量%でWC72%, TiC8%, (Ta, Nb)C11%, Co9%の組成よりなるスローアウェイインサート型の切削工具用超硬合金基板をCVD炉内にセットし、その表面に、化学蒸着法により $\text{H}_2$ キャリアガスとTiC14ガスと $\text{N}_2$ ガスを原料ガスに用い $0.3\mu\text{m}$ 厚さのTiN膜を $900^\circ\text{C}$ でまず形成した。続いて、TiC14ガスを $0.5\sim 2.5\text{vol}\%$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ ガスを $0.5\sim 2.5\text{vol}\%$ 、 $\text{N}_2$ ガスを $25\sim 45\text{vol}\%$ 、残 $\text{H}_2$ キャリアガスで構成された原料ガスを毎分 $5500\text{ml}$ だけCVD炉内に流し、成膜温度 $750\sim 980^\circ\text{C}$ 、成膜圧力 $20\sim 100\text{Torr}$ で反応させることにより $6\mu\text{m}$ 厚さのTiCN膜を、あるいは、同範囲量のTiC14ガス、 $\text{CH}_3\text{CN}$ ガス、 $\text{N}_2$ ガスと、 $\text{CO}_2$ とCOの混合ガス $0.5\sim 10\text{vol}\%$ 、残 $\text{H}_2$ キャリアガスで構成された原料ガスを毎分 $5500\text{ml}$ だけCVD炉内に流し、成膜温度 $980\sim 1020^\circ\text{C}$ 、成膜圧力 $20\sim 100\text{Torr}$ で反応させることにより $6\mu\text{m}$ 厚さのTiCNO膜を成膜した。その後、 $950\sim 1020^\circ\text{C}$ でTiC14ガスと $\text{CH}_4$ ガスと $\text{H}_2$ キャリアガスとをトータル $2,200\text{ml}/\text{分}$ で60分間流して成膜し、そのまま連続して本構成ガスにさらに $2.2\sim 110\text{ml}/\text{分}$ の $\text{CO}_2$ ガスを追加して $5\sim 30$ 分間成膜することによりチタンの炭化物および炭酸化物が

らなる膜を作製した。続いてAl金属小片を詰め $350^\circ\text{C}$ に保温した小筒中に $\text{H}_2$ ガス $310\text{ml}/\text{分}$ とHClガス $130\text{ml}/\text{分}$ とを流すことにより発生させたAlC13ガスと $\text{H}_2$ ガス $21/\text{分}$ と $\text{CO}_2$ とCOの混合ガス $500\text{ml}/\text{分}$ とをCVD炉内に流し、 $1010\sim 1020^\circ\text{C}$ で2時間反応させることにより所定の厚さの酸化アルミニウム膜を成膜し、従来例品を作製した。

【0036】作製した従来例品のX線回折最強強度面は(422)面や(311)面ではなく、(220)面や(111)面等であった。

【0037】図4(a)、(b)は、従来例で作製した被覆工具と同一条件で、切削工具用超硬合金基板表面に窒化チタン膜、炭窒酸化チタン膜を成膜した後、皮膜の破断面と膜表面部分とを走査型電子顕微鏡装置(SEM)により撮影した写真である。この場合、炭窒酸化チタン膜の表面には炭化チタン膜、炭酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜は成膜されていない。図4(a)、

(b)から、従来例品の炭窒酸化チタン膜には粗大な結晶粒が発生しており、炭窒酸化チタン膜表面に局所的に粗大な突起ができていたり、その結晶粒表面の凹凸が少なく平滑であり、上層膜の密着性が劣る可能性が高いことがわかる。図4(b)の膜破断面から測定した炭窒酸化チタン膜の膜厚は $9\mu\text{m}$ 、膜表面の平均結晶粒幅は $0.7\mu\text{m}$ である。なお、図4(a)の膜表面のSEM写真から測定される平均結晶粒径は $1.4\mu\text{m}$ であり、膜破断面から測定される平均結晶粒幅は、膜表面から測定される平均結晶粒径の約半分であることがわかる。

【0038】表5は、本発明品と同様にして測定した、従来の炭窒化チタン膜または炭窒酸化チタン膜のX線回折最強強度面、膜厚と平均結晶粒幅、第二層を構成する膜の炭窒化チタン膜または炭窒酸化チタン膜の区別、および連続切削時の工具寿命と断続切削可能回数とをまとめて示したものである。表5より、従来の炭窒化チタン膜または炭窒酸化チタン膜の平均結晶粒幅は、膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満の時は $0.3\mu\text{m}$ 超、膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の時は $0.6\mu\text{m}$ 超、膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上の時は $1\mu\text{m}$ 超であることがわかる。また、炭窒酸化チタン膜のX線回折最強強度面は(220)面または(111)面であることがわかる。

【0039】

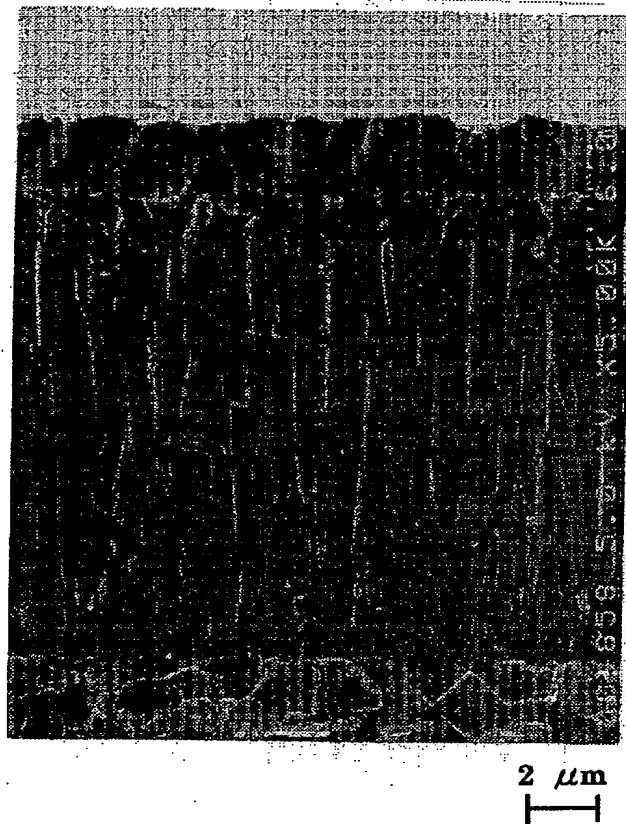
【表5】

No	X線強度 最強面	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	平均結晶 粒幅( $\mu\text{m}$ )	第二層膜 構成元素	連続切削 寿命(分)	断続切削 回数(回)
31	(220)	2	0.4	TiCN	10	900
32	(111)	4	0.4	TiCNO	20	800
33	(220)	5	0.7	TiCNO	25	750
34	(220)	10	1.1	TiCNO	35	650
35	(422)	15	1.3	TiCN	45	600
36	(220)	18	2.0	TiCNO	45	400



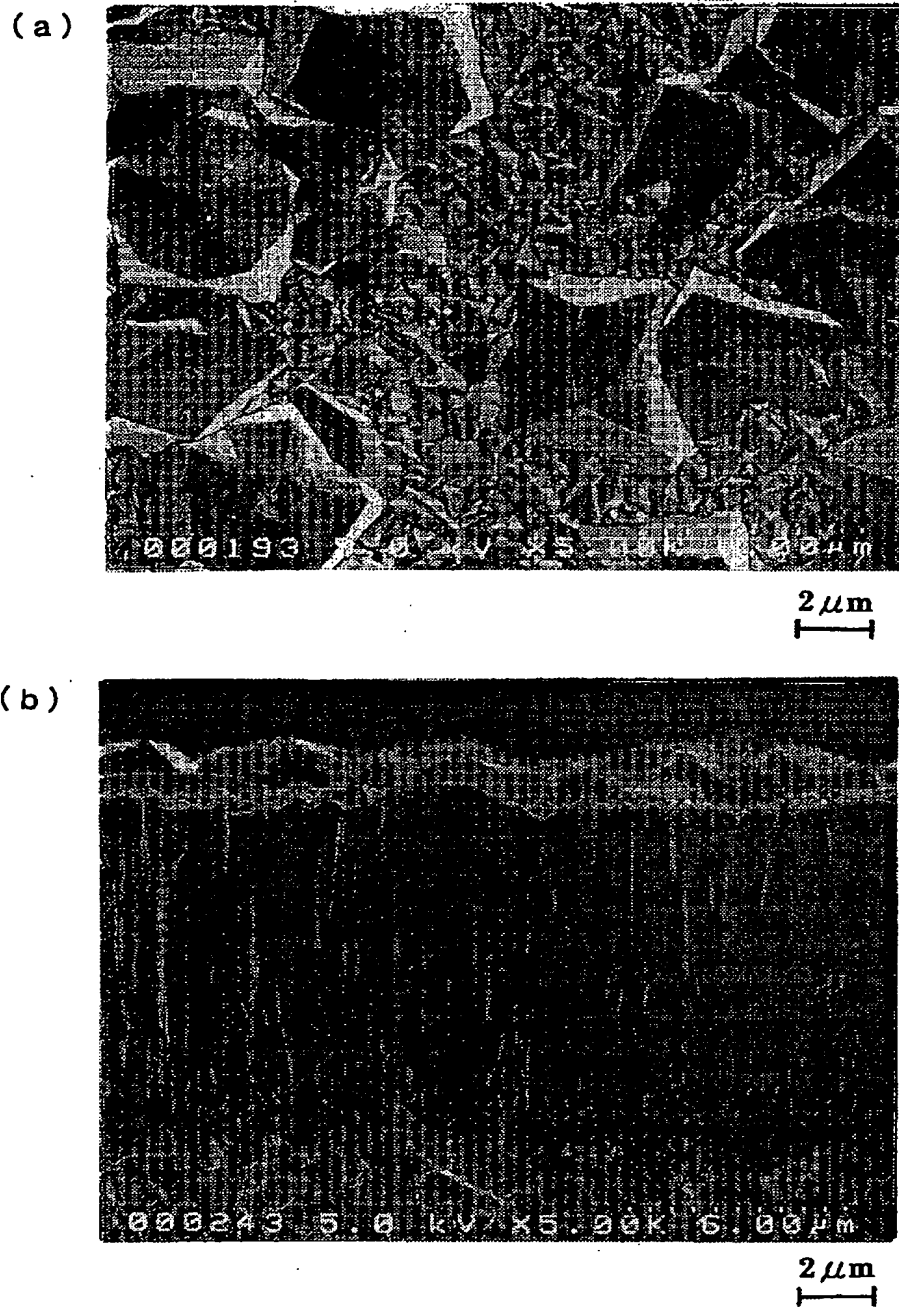
【図 2】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 植田 広志  
千葉県成田市新泉13番地の2日立ツール株  
式会社成田工場内

(72)発明者 岡山 史郎  
千葉県成田市新泉13番地の2日立ツール株  
式会社成田工場内

(72)発明者 島 順彦

千葉県成田市新泉13番地の2日立ツール株  
式会社成田工場内

Fターム(参考) 3C046 FF02 FF10 FF11 FF16 FF25  
FF40 FF42 FF43 FF55  
4K030 AA03 AA14 AA17 AA18 AA24  
BA18 BA24 BA27 BA35 BA36  
BA38 BA41 BA42 BA43 BA53  
BA56 BA57 BB01 BB12 BB13  
FA10 JA01 JA03 JA06 LA22